

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088256

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C22C 1/09  
C22C 21/00  
// C01B 31/02

(21)Application number : 08-247545

(71)Applicant : TOKYO UNIV

(22)Date of filing : 19.09.1996

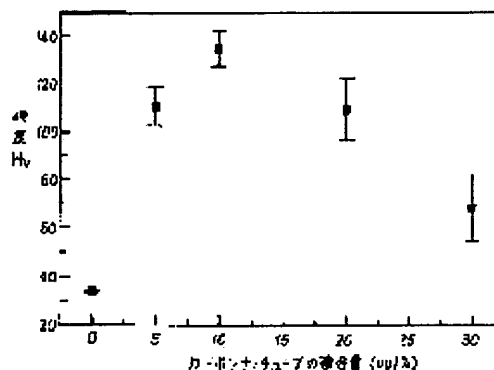
(72)Inventor : ISHIDA YOICHI  
ITO KUNIO  
KUZUMAKI TOORU

## (54) CARBON NANO-TUBE REINFORCED ALUMINUM COMPOSITE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aluminum composite material capable of being easily worked into arbitrary shape by compounding specific amounts of reinforcement consisting of a mixture of carbon nano-tube and carbon nano-capsule with a matrix composed essentially of aluminum.

**SOLUTION:** A carbon rod is subjected to D.C. arc discharge in a helium atmosphere, by which cylindrical deposits, consisting of 50-95vol.% carbon nano-tube and 5-30% carbon nano-capsule, are formed on the cathode side. These deposits are added as reinforcement by 5-30vol.% to a matrix composed essentially of aluminum and dispersed sufficiently, and then, plastic working, such as drawing, swaging, and compression forming, is performed at ordinary temp., by which a composite material is formed. By this method, the carbon nano-tube reinforced aluminum composite material capable of being easily worked into arbitrary shape can be obtained.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of 2002-11330  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 20.06.2002  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88256

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 2 2 C 1/09		C 2 2 C 1/09	G
21/00		21/00	E
// C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-247545

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月19日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年3月26日  
 社団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」  
 に発表

(71) 出願人 391012327

東京大学長

東京都文京区本郷7丁目3番1号

(72) 発明者 石田 洋一

東京都杉並区久我山2-10-23

(72) 発明者 伊藤 邦夫

東京都世田谷区給田2-12-2-302

(72) 発明者 葛巻 徹

 神奈川県川崎市麻生区金程1-11-5 第  
 3富士見荘201

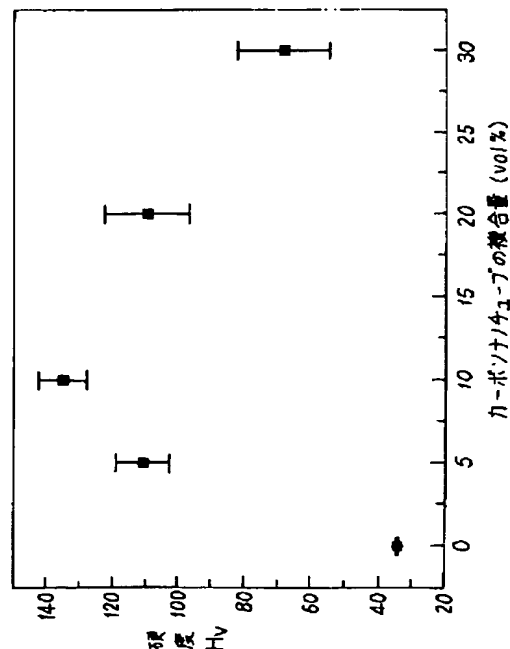
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料

(57) 【要約】

【課題】 炭素繊維／アルミニウム系複合材料は非酸化性雰囲気下では500℃以下であれば、加熱保持を行っても強度低下は認められない。しかし、保持温度が550℃以上となると炭素繊維とマトリックスの界面反応によりA1、C<sub>3</sub>が形成され、炭素繊維の断面積が減少すると共に、この炭化物の根本でのノッチ効果により強度が低下する。また、大気中での加熱は酸化による炭素繊維の劣化が重大な問題となることがこれまでの研究によって明らかにされている。

【解決手段】 アルミニウムを主成分とするマトリックスと前記マトリックス内に複合されたカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルとの混合物からなる強化材を含有し、前記マトリックスに対して前記強化材が5～30容量%の範囲で複合されているカーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料を提供するにある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを主成分とするマトリックスと前記マトリックス内に複合されたカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルとの混合物からなる強化材を含有し、前記マトリックスに対して前記強化材が5～30容量%の範囲で複合されていることを特徴とするカーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料。

【請求項2】 強化材となるカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルの混合比率はカーボンナノチューブが50～95容量%、カーボンナノカプセルが5～30容量%の範囲に混合することを特徴とするカーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルとを強化材としてアルミニウムマトリックスに複合したカーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料であり、炭素繊維強化金属複合材料に属する。

【0002】本発明の適用できる製品は輸送機器用構造材料、航空宇宙産業等の軽量を必要とする場所での構造部材（宇宙船等）、屋内配線等の送電線である。

## 【0003】

【従来の技術】繊維と金属を組み合わせた複合材料としては種々の系が検討されているが、MMCの中でも高比強度・高弾性を狙った炭素繊維強化金属（CFRM）は宇宙船等の航空宇宙開発分野を始めエネルギーや通信分野などからその発展が強く望まれている。

【0004】これまでのところ軽量、高強度を特徴とするCFRMとしては炭素繊維強化アルミニウム合金が最も多く検討されているが、その研究の多くは界面反応の制御に関する研究と言っても過言ではない。複合材料の界面力学特性は材料のマクロな特性に影響することが実験的に明らかにされており、特に、炭素繊維とマトリックスのアルミニウム合金との界面反応による繊維の劣化と、反応生成物の形成をいかにして抑制するかが複合材料の力学特性向上の要因となっているからである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】炭素繊維／アルミニウム系複合材料は非酸化性雰囲気下では500℃以下であれば、加熱保持を行っても強度低下は認められない。しかし、保持温度が550℃以上となると炭素繊維とマトリックスの界面反応によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、炭素繊維の断面積が減少すると共に、この炭化物の根本でのノッチ効果により強度が低下する。また、大気中での加熱は酸化による炭素繊維の劣化が重大な問題となることがこれまでの研究によって明らかにされている。

## 【0006】これらの対策として主に、

①炭素繊維表面への金属メッキやセラミックコーティング

## ②マトリックスへの添加元素による界面反応の抑制

が試みられているが、生産性の問題等から工業レベルでの改善にはいまだ検討の余地を残されている。

【0007】現在、工業的に使用されている炭素繊維はPAN系、ビッチ系など多少の構造的な差があるが、一般の固体炭素材料と同様に基本的にはグラファイトと類似の結晶学的な異方性を持つ。従って、その表面は(001)面に代表される基底面と(100)面に代表される炭素原子のジグザグ型配列のブリズム面及び(110)面に代表される肘掛け椅子型配列のブリズム面が存在する。基底面の表面自由エネルギーは0.141 J/m<sup>2</sup>、ブリズム面の比表面エネルギーは4.81 J/m<sup>2</sup>と報告されており、これによるとグラファイト結晶の表面自由エネルギーは基底面よりブリズム面の方が3.1倍大きいことになる。従って、もし炭素繊維表面が完全なグラファイト底面によって構成された繊維を利用した場合、反応相の抑制に効果的であると思われる。これは実際にグラファイト化度が高い高弾性炭素繊維の方が反応相の生成量が比較的小さいこと、また、反応相であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は繊維のブリズム面からエピタキシャルに成長していることが観察されていることから明らかである。

【0008】共存の炭素繊維は、製造法、構造及び機械的性質から幾つかの種類に分類され目的に合わせて使用されている。しかし、どの種類の炭素繊維においてもグラファイト化は完全とは言えず、結晶学的な異方性を持つことが明らかである。したがって、金属をマトリックスとした場合は繊維／マトリックス間の界面反応の制御を常に考慮し、反応相の生成に対策を講じることが必要とされてきた。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するために考えられたもので、本発明はアルミニウムを主成分とするマトリックスと前記マトリックス内に複合されたカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルとの混合物からなる強化材を含有し、前記マトリックスに対して前記強化材が5～30容量%の範囲で複合されているカーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料にある。

【0010】本発明の複合材料において、強化材となるカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルの混合比率はカーボンナノチューブが50～95容量%、カーボンナノカプセルが5～30容量%の範囲に混合することが好ましい。

【0011】本発明において、成分範囲限定の理由は次の通りである。

(1) 強化材の複合量の範囲について；実験からは強化材の複合量が10%付近でピークとなるようなデータが図1に示されている。5%以下では強化に寄与するカーボンナノチューブの本数が少なくなるため、材料全体の性質に与える繊維／マトリックス界面の相互作用の影響が

小さく、複合効果がマトリックスであるアルミの性質にスポイルされてしまうものと考えられる。また、30%以上では、特に強化材同士の凝集化が起こっているようで、このようなところでは繊維／マトリックス界面を形成していないところがあると考えられる。成形体では特にそのような接着性あるいは密着性の悪い部分からクラックを生じ、結果的に複合体の成形性・焼結性の低下を招いているものと思われる。今回の実験からはこれ以上の複合量は適当ではないと判断した。

【0012】(2) 強化材のカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルの割合について；本発明では強化材としてカーボンナノチューブを利用することを特徴とするが、ナノチューブだけではなく他にカーボンナノカプセルの含有も効果的であるということを確認した。すなわち、カーボンナノチューブは繊維強化相として利用でき、カーボンナノカプセルは粒子分散強化相としてアルミマトリックスの転位論的強化に利用できると考えられる。これまで熱処理等によりカーボンナノカプセルを消失させ99%以上の純度でカーボンナノチューブを精製する方法が発表されているが、この方法では同時にカーボンナノチューブも損傷する可能性が高いため本発明には熱処理により化学的に活性な面が生じるため適当ではないと考えた。また、精製される量が原料に対して極端に少なくなる等、工業的に利用する場合の問題を抱えている。これらの理由から、簡便な精製法により得られるカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルの混合体を強化材として利用するほうが実質的には有効であると判断した。

【0013】

【実施例】本発明の複合材料は例えば以下のようにして作製される。アルミニウム粉末に対し所定量のカーボンナノチューブ50～95容量%とカーボンナノカプセル50～5容量%との混合物からなる強化材を添加し、十分に分散させる。次に、このような複合材料を常温で引抜、スエージング、圧縮成型など塑性加工し、棒、板、型材等の形で複合材料を得る。

【0014】以下に具体例を示す。ヘリウム雰囲気中で炭素棒を直流アーク放電させることにより陰極側に円筒状の堆積物を生じさせた。その中からカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルとの混合物（カーボンナノチューブを約40～60容量%、カーボンナノカプセル60～40容量%を含む）を得た。次に、これを強化材に純度99.99%、粒径約0.1μmのアルミニウム粉末に添加し、十分に分散させた。この後得られた混合粉をアルミニウムシースに充填し、引抜加工による多芯線化を図った。線材化した後、真空中（ $\sim 10^{-4}$  Torr）で熱処理（330℃、30分）を施すことで、目的とするカーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料を得た。

【0015】本発明においては、上記カーボンナノチューブとカーボンナノカプセルとの混合物からなる強化材

の複合量を適切な範囲とすることが重要であり、アルミニウムマトリックスに対して、図1に示すように、上記強化材を5～30容量%の範囲で複合する。強化材の複合量が5容量%未満であると有意な複合効果は得られず、30容量%を越えると複合体の例えば成形性が大幅に低下し、実用的な複合体を得ることができない。図1はカーボンナノチューブの複合量（容量%）と微小硬さの変化を示す図である。図1に示すようにカーボンナノチューブの複合量は10容量%が最もよいことが確かめられた。

【0016】上記強化材中のカーボンナノチューブとカーボンナノカプセルとの混合比率は、カーボンナノチューブの体積比が50～95容量%、カーボンナノカプセル50～5容量%の範囲となるように設定することが好ましい。また、用いるカーボンナノチューブとしては、一本あたりの直径が5～60nm程度で、長さが0.5～5μm程度のものが好ましく、複数本束になっている場合も利用可能である。

【0017】カーボンナノチューブ強化アルミニウム複合体の組織を観察した結果、図3に示すように、カーボンナノカプセルがマトリックス中に均一に分散していると共に極細線化によりカーボンナノチューブが引抜方向に良く配向した組織が観察された。また、カーボンナノチューブを使用した場合、熱処理を施しても反応相の生成が認められず、繊維の浸食等はなかった。

【0018】カーボンナノチューブ強化アルミニウム複合材料の硬さ試験及び引張試験を室温下で行った結果を図1及び図2に示す。図より明らかなように、複合量の増加に伴って硬さが2～5倍ほど増加し、カーボンナノチューブとカーボンナノカプセルを強化材として複合することにより、アルミニウムの機械的性質（破断強度）を向上させることができた。また、カーボンナノカプセルがマトリックス中に均一に分散していることから熱処理後の硬さの低下率が小さくマトリックスの強化に寄与していることが判明した。560℃で24時間保持しても繊維／マトリックス界面に反応相生成は認められず、炭素繊維を用いた従来材料の問題点を克服できることが確認された。

【0019】〔試験例〕

〔目的〕 ナノチューブは、その特異な構造から一種のひげ結晶とみなせるが、強加工を施すと座屈を伴う特異な様式の塑性変形を起こす。また、ナノチューブの表面はグラファイト底面によって囲まれているため化学的に不活性であると考えられる。したがって、ナノチューブは今後高比強度と変形能を備えた新しい繊維材料として利用できる可能性がある。本研究ではアルミニウムマトリックスにナノチューブを複合した材料を試作し、その繊維／マトリックス界面の微細組織及び力学的性質について検討した。

【0020】〔試験方法〕 ナノチューブはアーク放電法により作製した。使用したナノチューブ粉末には不純

物として粒状グラファイト、非晶質カーボンが含まれている。試料の作製はアルミニウム粉末（純度99.99%、粒径約0.1  $\mu\text{m}$ ）にナノチューブ粉末の配合量を0～30重量%と変化させた混合粉をそれぞれアルミシースに充填し、600  $^{\circ}\text{C}$ 、60分で焼結した後、スエーピングすることにより行った。複合組織はJEM-200CX高分解能電子顕微鏡で観察した結果は図4に示す通りで、微小硬さ試験及び引張試験により力学的性質を評価した。

【0021】【結果】 試料はナノチューブの複合量の増加に伴って硬さが増加する傾向にあった。組織観察を行ったところ、図4より明らかなようにナノチューブと共に粒状グラファイトが多数観察され、これもマトリックスの強化に寄与していると推測された。また、550  $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で長時間保持してもナノチューブ/アルミニウム界面では反応相の生成が認められず、ナノチューブの表面層は安定していた。ナノチューブは理論的に反応相を形成しにくい構造を取っていることから、破断等によってブリズム面が生じない限り金属基複合材料における複合素材としても有効であることが確かめられた。

【0022】

【発明の効果】カーボンナノチューブ、カーボンナノカプセルで強化したアルミニウム複合材料は、既存の炭素繊維を利用した場合は難しかった塑性加工による複合材料の製造が可能となり、しかもナノチューブの表面が化学的に安定なグラファイト底面で囲まれているため熱処理時の界面反応による反応相の生成を抑制することができる。このため、任意の形状への加工が容易で実用的な温度域を従来材料に比べて高めることが可能である。

【0023】ナノチューブを強化繊維材料として利用す\*

\* 本発明は、化学的に安定なグラファイト底面によって囲まれたナノチューブの構造的特徴を生かして界面に反応相を生じない複合材料を製造するものである。繊維材料としてナノチューブを利用することにより、従来複合材料製造時に必要とされてきたコーティング等の工程を省くことができ、製造コストの低減も期待できる。

【0024】本発明は、カーボンナノチューブとカーボンナノカプセルを強化材として複合したアルミニウムは熱処理後の硬さの低下率が小さく、また、高温・長時間保持を行っても界面に反応生成物が形成されないため、複合材料の機械的性質は急激に低下することはない。複合材料製造時及び使用時に圧縮、押し出し等の塑性加工を行ってもナノチューブは塑性変形するため容易に破断することがなく、内部に欠陥を生じることがない。

【0025】このため本発明によって製造した複合材料は軽量・高強度構造材料として、また、宇宙船等の航空宇宙産業、エネルギー産業等への利用ができる産業上大なる利点がある。

【図面の簡単な説明】

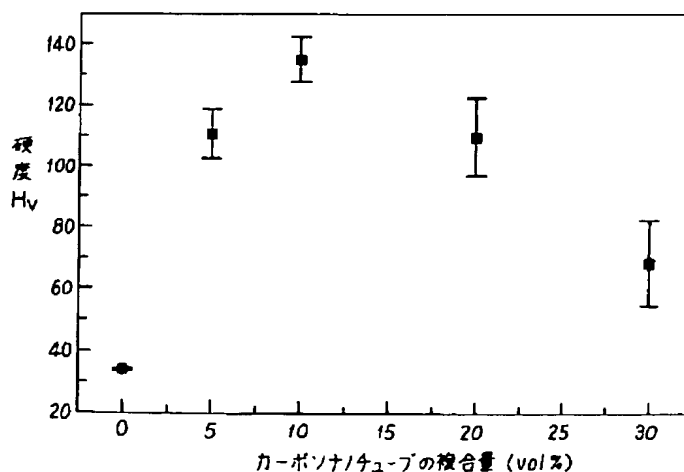
【図1】図1は、本発明のカーボンナノチューブの複合量に対する複合試料の微小硬さの変化を示す特性図である。

【図2】図2は、本発明の各熱処理温度における0.5容量%試料の破断荷重を示す特性図である。

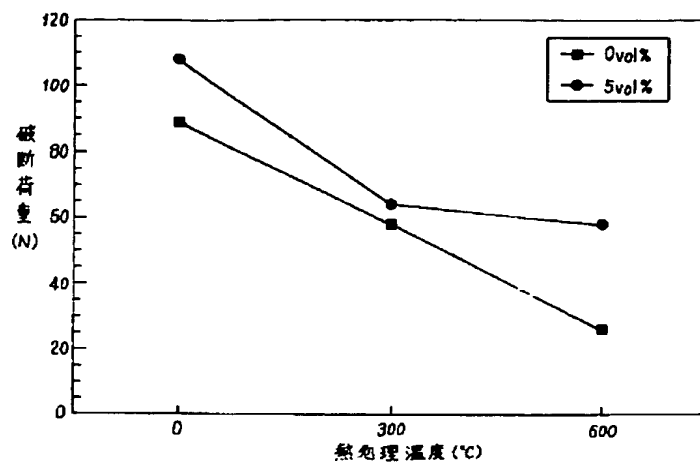
【図3】図3は、本発明における複合材中に整列したナノチューブの電子顕微鏡写真図である。

【図4】図4は、本発明におけるナノチューブとアルミニウム界面の高解像度電子顕微鏡写真図である。

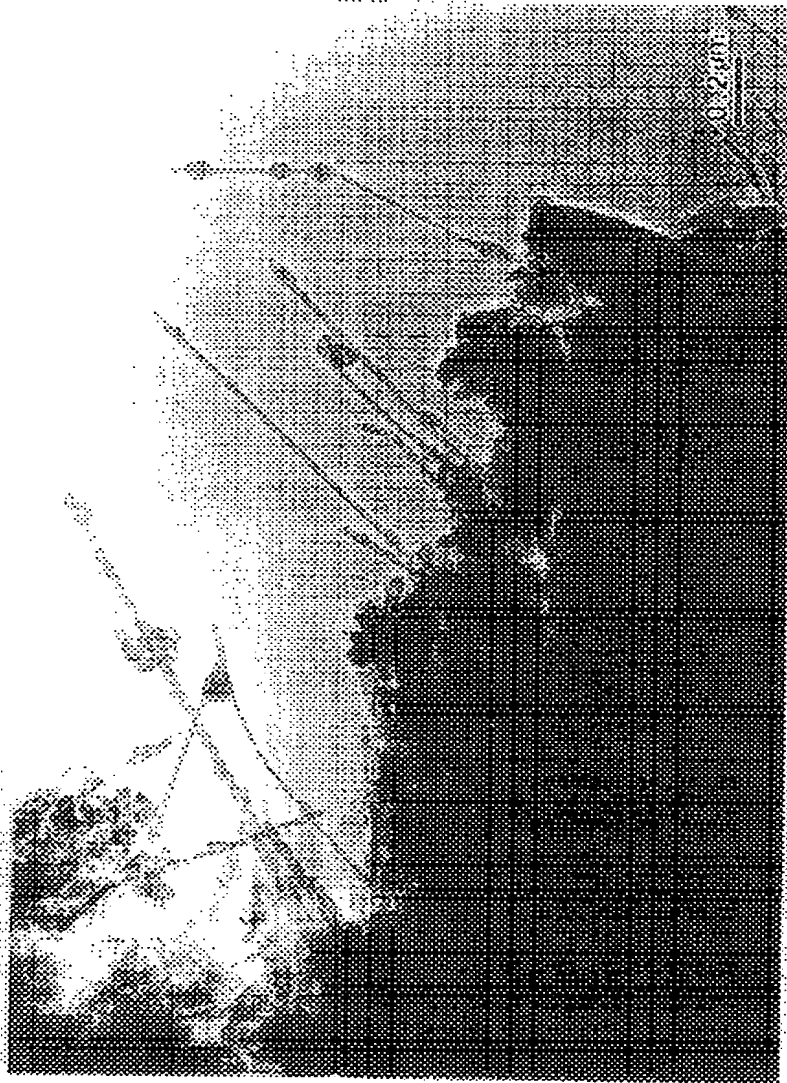
【図1】



【図2】



【図3】





(7)

特開平10-88256

【図4】

